

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-201644
 (43)Date of publication of application : 04.08.1995

(51)Int.CI.

H01G 4/12
 H01G 4/12
 C04B 35/48
 H01B 3/12

(21)Application number : 05-351744
 (22)Date of filing : 29.12.1993

(71)Applicant : TAIYO YUDEN CO LTD
 (72)Inventor : SHIZUNO HISAMITSU
 OKINO KWA
 KUSUMI SHINYA
 HONDA MUTSUMI
 KISHI HIROSHI

(54) CERAMIC CAPACITOR AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a ceramic capacitor, and production method, in which a dielectric ceramic composition having good AC voltage characteristics of dielectric loss is employed as a dielectric layer while sustaining the conventional electric characteristics.

CONSTITUTION: A dielectric ceramic composition is produced by firing a mixture of 100.0wt% of basic component and 0.2-5.0wt% of additive components. The basic component comprises a substance represented by a formula; $(1-\alpha)(Ba_{1-v-x}xCa_vSr_wMg_x)O_2$ $(Ti_{1-y}Zr_y)O_2 + \alpha(R_{1-z}R'_z)O_3/2\beta M_1 + \gamma M_2$ (where, R represents one or more than one kind of element selected from La-Eu, R' represents one or more than one kind of element selected from Sc-Lu, M1 represents P and/or V, and M2 represents one or more than one kind of element selected from Cr, Mn, Fe, Ni and Co). The additive components comprises Li₂O or B₂O₃, SiO₂ and MO (where, MO represents one or more than one kind of oxide selected from BaO, SrO, CaO, MgO and ZnO).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.03.2000
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2000 Japanese Patent Office

Publication number: 07-201644

Title of the invention: Ceramic Capacitor and Its Production

Abstract:

Purpose: To provide a ceramic capacitor, and manufacturing method, in which a dielectric ceramic composition having good AC voltage characteristics of dielectric loss is employed as a dielectric layer while sustaining the conventional electric characteristics.

Constitution: A dielectric ceramic composition is produced by firing a mixture of 100.0wt.% of basic component and 0.2-5.0wt.% of additive components. The basic component comprises a substance represented by a formula; $(1-\alpha) \{(Ba_{1-v}x-xCa_vSr_wMg_x)O\}_k (Ti_{1-y}Zr_y)O_2 + \alpha (R_{1-z}R'_z)O_3/2 \beta M_1 + \gamma M_2$ (where, R represents one or more than one kind of element selected from La-Eu, R' represents one or more than one kind of element selected from Sc-Lu, M1 represents P and/or V, and M2 represents one or more than one kind of element selected from Cr, Mn, Fe, Ni and Co). The additive components comprises Li₂O or B₂O₃, SiO₂ and MO (where, MO represents one or more than one kind of oxide selected from BaO, SrO, CaO, MgO and ZnO).

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-201644

(43)公開日 平成7年(1995)8月4日

(51) Int.Cl.⁶
 H 01 G 4/12
 C 04 B 35/48
 H 01 B 3/12

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

4 1 5
4 4 2

3 2 6

C 04 B 35/48
 審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 22 頁)

(21)出願番号 特願平5-351744

(22)出願日 平成5年(1993)12月29日

(71)出願人 000204284

太陽誘電株式会社

東京都台東区上野6丁目16番20号

(72)発明者 静野 寿光

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(72)発明者 沖野 喜和

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(72)発明者 久住 真也

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(74)代理人 弁理士 畠田 法明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 磁器コンデンサ及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 従来のものが有する電気的特性を維持し、更に誘電損失の交流電圧特性が良好な誘電体磁器組成物を誘電体層とした磁器コンデンサ及びその製造方法を提供すること。

【構成】 誘電体磁器組成物が100.0重量部の基本成分と、0.2~5.0重量部の添加成分との混合物を焼成したものからなり、該基本成分が、 $(1-\alpha)\{(Ba_{1-x-y}Ca_xSr_yMg_z)O_2\}_1(Ti_{1-z}Zr_y)O_2+\alpha(R_{1-x}R'_{x})O_{3/2}+\beta M_1+\gamma M_2$ (但し、RはLa~Euから選択された1種又は2種以上の元素、R'はSc~Luから選択された1種又は2種以上の元素、M₁はP及び/又はV、M₂はCr, Mn, Fe, Ni, Coから選択された1種又は2種以上の元素)で表わされる物質からなり、該添加成分がLi₂O又はB₂O₃とSiO₂とMO (但し、MOはBaO, SrO, CaO, MgO及びZnOから選択された1種又は2種以上の酸化物)とかなる。

(2)

特開平7-201644

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 誘電体磁器組成物からなる1又は2以上の誘電体磁器層と、この誘電体磁器層を挟持している少なくとも2以上の内部電極とを備えた磁器コンデンサにおいて、

前記誘電体磁器組成物が、100.0重量部の基本成分と、0.2~5.0重量部の添加成分との混合物を焼成したものからなり、

前記基本成分が、 $(1-\alpha)\{(Ba_{1-x-y}, Ca, Sr, Mg_x)O\}_z (Ti_{1-y}, Zr_y)O_2 + \alpha(R_{1-z}, R_z)O_{3/2} + \beta M_1 + \gamma M_2$ (但し、Rは、La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm及びEuから選択された1種又は2種以上の元素、R'は、Sc, Y, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Tb, Tm及びLuから選択された1種又は2種以上の元素、M₁はP及び/又はV、M₂はCr, Mn, Fe, Ni, Coから選択された1種又は2種以上の元素、 $\alpha, v, w, x, y, z, k, \beta$ 及び γ は、

$$0.002 \leq \alpha \leq 0.04$$

$$0.00 \leq v \leq 0.27$$

$$0.00 \leq w \leq 0.37$$

$$0.00 \leq x \leq 0.03$$

$$0.00 < y < 0.26$$

$$0.05 \leq 0.6w + y \leq 0.26$$

$$0.5 \leq z \leq 0.9$$

$$1.00 \leq k \leq 1.04$$

$$0.0005 \leq \beta \leq 0.01$$

$$0.0005 \leq \gamma \leq 0.01$$

を満足する数値)で表わされる物質からなり、

前記添加成分がLi₂OとSiO₂とMO(但し、MOはBaO, SrO, CaO, MgO及びZnOから選択された1種又は2種以上の酸化物)とからなり、

前記Li₂Oと前記SiO₂と前記MOとの組成範囲が、これらの組成をモル%で示す三角図における、

前記Li₂Oが1モル%、前記SiO₂が80モル%、前記MOが19モル%の組成を示す第一の点Aと、

前記Li₂Oが1モル%、前記SiO₂が39モル%、前記MOが60モル%の組成を示す第二の点Bと、

前記Li₂Oが30モル%、前記SiO₂が30モル%、前記MOが40モル%の組成を示す第三の点Cと、

前記Li₂Oが50モル%、前記SiO₂が50モル%、前記MOが0モル%の組成を示す第四の点Dと、

前記Li₂Oが20モル%、前記SiO₂が80モル%、前記MOが0モル%の組成を示す第五の点Eとをこの順に結ぶ5本の直線で囲まれた領域内にあることを特徴とする磁器コンデンサ。

【請求項2】 誘電体磁器組成物からなる1又は2以上の誘電体磁器層と、この誘電体磁器層を挟持している少なくとも2以上の内部電極とを備えた磁器コンデンサにおいて、

前記誘電体磁器組成物が、100.0重量部の基本成分

と、0.2~5.0重量部の添加成分との混合物を焼成したものからなり、

前記基本成分が、 $(1-\alpha)\{(Ba_{1-x-y}, Ca, Sr, Mg_x)O\}_z (Ti_{1-y}, Zr_y)O_2 + \alpha(R_{1-z}, R_z)O_{3/2} + \beta M_1 + \gamma M_2$ (但し、Rは、La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm及びEuから選択された1種又は2種以上の元素、R'は、Sc, Y, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Tb, Tm及びLuから選択された1種又は2種以上の元素、M₁はP及び/又はV、M₂はCr, Mn, Fe, Ni, Coから選択された1種又は2種以上の元素、 $\alpha, v, w, x, y, z, k, \beta$ 及び γ は、

$$0.002 \leq \alpha \leq 0.04$$

$$0.00 \leq v \leq 0.27$$

$$0.00 \leq w \leq 0.37$$

$$0.00 \leq x \leq 0.03$$

$$0.00 < y < 0.26$$

$$0.05 \leq 0.6w + y \leq 0.26$$

$$0.5 \leq z \leq 0.9$$

$$1.00 \leq k \leq 1.04$$

$$0.0005 \leq \beta \leq 0.01$$

$$0.0005 \leq \gamma \leq 0.01$$

を満足する数値)で表わされる物質からなり、

前記添加成分がB₂O₃とSiO₂とMO(但し、MOはBaO, SrO, CaO, MgO及びZnOから選択された1種又は2種以上の酸化物)とからなり、

前記B₂O₃と前記SiO₂と前記MOとの組成範囲が、これらの組成をモル%で示す三角図において、

前記B₂O₃が1モル%、前記SiO₂が80モル%、前記MOが19モル%の組成を示す第六の点Fと、

前記B₂O₃が1モル%、前記SiO₂が39モル%、前記MOが60モル%の組成を示す第七の点Gと、

前記B₂O₃が30モル%、前記SiO₂が0モル%、前記MOが70モル%の組成を示す第八の点Hと、

前記B₂O₃が90モル%、前記SiO₂が0モル%、前記MOが10モル%の組成を示す第九の点Iと、

前記B₂O₃が90モル%、前記SiO₂が10モル%、前記MOが0モル%の組成を示す第十の点Jと、

前記B₂O₃が20モル%、前記SiO₂が80モル%、前記MOが0モル%の組成を示す第十一の点Kとをこの順に結ぶ6本の直線で囲まれた領域内にあることを特徴とする磁器コンデンサ。

【請求項3】 未焼結の磁器粉末からなる混合物を調製する工程と、前記混合物からなる未焼結磁器シートを形成する工程と、前記未焼結磁器シートを少なくとも2以上の導電性ペースト膜で挟持させた積層物を形成する工程と、前記積層物を非酸化性雰囲気中において焼成する工程と、前記焼成を受けた積層物を酸化性雰囲気中において熱処理する工程とを備え、

前記未焼結の磁器粉末からなる混合物が、100.0重量部の基本成分と、0.2~5.0重量部の添加成分と

(3)

特開平7-201644

3

4

からなり、

前記基本成分が、 $(1-\alpha)\{(Ba_{1-x-y-z}Ca_xSr_yMg_z)O\}_k(Ti_{1-x}Zr_y)O_2+\alpha(R_{1-x}R'_{x/2})O_{3/2}+\beta M_1+\gamma M_2$ (但し、Rは、La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm及びEuから選択された1種又は2種以上の元素、R'は、Sc, Y, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Tb, Tm及びLuから選択された1種又は2種以上の元素、M₁はP及び/又はV、M₂はCr, Mn, Fe, Ni, Coから選択された1種又は2種以上の元素、 $\alpha, \nu, w, x, y, z, k, \beta$ 及び γ は、
 $0.002 \leq \alpha \leq 0.04$
 $0.00 \leq \nu \leq 0.27$
 $0.00 \leq w \leq 0.37$
 $0.00 \leq x \leq 0.03$
 $0.00 < y < 0.26$
 $0.05 \leq 0.6w+y \leq 0.26$
 $0.5 \leq z \leq 0.9$
 $1.00 \leq k \leq 1.04$
 $0.0005 \leq \beta \leq 0.01$
 $0.0005 \leq \gamma \leq 0.01$

を満足する数値)で表わされる物質からなり、

前記添加成分がLi₂OとSiO₂とMO(但し、MOはBaO, SrO, CaO, MgO及びZnOから選択された1種又は2種以上の酸化物)とからなり、前記Li₂Oと前記SiO₂と前記MOとの組成範囲が、これらの組成をモル%で示す三角図における、前記Li₂Oが1モル%、前記SiO₂が80モル%、前記MOが19モル%の組成を示す第一の点Aと、前記Li₂Oが1モル%、前記SiO₂が39モル%、前記MOが60モル%の組成を示す第二の点Bと、前記Li₂Oが30モル%、前記SiO₂が30モル%、前記MOが40モル%の組成を示す第三の点Cと、前記Li₂Oが50モル%、前記SiO₂が50モル%、前記MOが0モル%の組成を示す第四の点Dと、前記Li₂Oが20モル%、前記SiO₂が80モル%、前記MOが0モル%の組成を示す第五の点Eとをこの順に結ぶ5本の直線で囲まれた領域内にあることを特徴とする磁器コンデンサの製造方法。

【請求項4】 未焼結の磁器粉末からなる混合物を調製する工程と、前記混合物からなる未焼結磁器シートを形成する工程と、前記未焼結磁器シートを少なくとも2以上の導電性ペースト膜で挟持させた積層物を形成する工程と、前記積層物を非酸化性雰囲気中において焼成する工程と、前記焼成を受けた積層物を酸化性雰囲気中において熱処理する工程とを備え、前記未焼結の磁器粉末からなる混合物が、100.0重量部の基本成分と、0.2~5.0重量部の添加成分とからなり、

前記基本成分が、 $(1-\alpha)\{(Ba_{1-x-y-z}Ca_xSr_yMg_z)O\}_k(Ti_{1-x}Zr_y)O_2+\alpha(R_{1-x}R'_{x/2})O_{3/2}+\beta M_1+\gamma M_2$ (但し、R

は、La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm及びEuから選択された1種又は2種以上の元素、R'は、Sc, Y, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Tb, Tm及びLuから選択された1種又は2種以上の元素、M₁はP及び/又はV、M₂はCr, Mn, Fe, Ni, Coから選択された1種又は2種以上の元素、 $\alpha, \nu, w, x, y, z, k, \beta$ 及び γ は、
 $0.002 \leq \alpha \leq 0.04$
 $0.00 \leq \nu \leq 0.27$
 $0.00 \leq w \leq 0.37$
 $0.00 \leq x \leq 0.03$
 $0.00 < y < 0.26$
 $0.05 \leq 0.6w+y \leq 0.26$
 $0.5 \leq z \leq 0.9$
 $1.00 \leq k \leq 1.04$
 $0.0005 \leq \beta \leq 0.01$
 $0.0005 \leq \gamma \leq 0.01$

を満足する数値)で表わされる物質からなり、

前記添加成分がB₂O₃とSiO₂とMO(但し、MOはBaO, SrO, CaO, MgO及びZnOから選択された1種又は2種以上の酸化物)とからなり、

前記B₂O₃と前記SiO₂と前記MOとの組成範囲が、これらの組成をモル%で示す三角図において、前記B₂O₃が1モル%、前記SiO₂が80モル%、前記MOが19モル%の組成を示す第六の点Fと、前記B₂O₃が1モル%、前記SiO₂が39モル%、前記MOが60モル%の組成を示す第七の点Gと、前記B₂O₃が30モル%、前記SiO₂が0モル%、前記MOが70モル%の組成を示す第八の点Hと、前記B₂O₃が90モル%、前記SiO₂が0モル%、前記MOが10モル%の組成を示す第九の点Iと、前記B₂O₃が90モル%、前記SiO₂が10モル%、前記MOが0モル%の組成を示す第十の点Jと、前記B₂O₃が20モル%、前記SiO₂が80モル%、前記MOが0モル%の組成を示す第十一の点Kとをこの順に結ぶ6本の直線で囲まれた領域内にあることを特徴とする磁器コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、1又は2以上の誘電体磁器層を少なくとも2以上の内部電極によって各々挟持させてなる単層又は積層構造の磁器コンデンサ及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、積層磁器コンデンサは、誘電体磁器原料粉末からなる未焼結磁器シート(グリーンシート)に白金、パラジウム等の貴金属を主成分とする導電性ペーストを所望パターンで印刷し、この未焼結磁器シートを複数枚積み重ねて圧着し、酸化性雰囲気中において1300℃~1600℃の温度で焼成させることによ

(4)

特開平7-201644

5

6

って製造されている。

【0003】ここで、導電性ペーストとして白金、パラジウム等の貴金属を主成分とするものを使用しているのは、導電性ペーストとしてこれら貴金属を主成分とするものを使用すれば、積層磁器コンデンサを酸化性雰囲気中において1300℃～1600℃の高温で焼成させても導電性ペーストが酸化せず、所望の内部電極が得られるからである。しかし、白金、パラジウム等の貴金属は高価な材料があるので、従来の積層磁器コンデンサはコスト高になるという問題があった。

【0004】そこで、積層磁器コンデンサの製造コストを低下させるために、内部電極の材料としてニッケル等の卑金属を使用した積層磁器コンデンサの開発が望まれている。しかし、ニッケル等の卑金属を内部電極の材料として用いると、大気中における1300℃～1600℃の焼成で内部電極の材料が酸化され、この酸化物が誘電体層の材料と容易に反応してしまうので、内部電極を形成することができない。

【0005】内部電極の材料の酸化を防止する方法としては、還元性雰囲気中において焼成することが考えられるが、還元性雰囲気中において焼成すると、今度は誘電体層の材料が著しく還元され、得られたものがコンデンサとして機能しなくなるという問題があった。

【0006】そこで、本件特許出願人は還元性雰囲気中における1300℃～1600℃の温度の焼成によっても所望の電気的特性が得られるような誘電体磁器組成物を種々提案した。そして、これらの誘電体磁器組成物は次に述べる特許公報に開示されている。

【0007】すなわち、特公昭60-20851号公報には、 $\{(Ba, Ca, Sr,)_x (Ti, Zr,)_y\}_z$ からなる基本成分と、 Li_2O と SiO_2 と MO (但し、 MO は BaO , CaO 及び SrO から選択された1種又は2種以上の酸化物) からなる添加成分とを含む誘電体磁器組成物が開示されている。

【0008】また、特開昭61-147404号公報には、 $\{(Ba, Ca, Sr,)_x (Ti, Zr,)_y\}_z$ からなる基本成分と、 B_2O_3 と SiO_2 と MO からなる添加成分とを含む誘電体磁器組成物が開示されている。

【0009】また、特開昭61-147405号公報には、 $\{(Ba, Ca, Sr,)_x (Ti, Zr,)_y\}_z$ からなる基本成分と、 B_2O_3 と SiO_2 からなる添加成分とを含む誘電体磁器組成物が開示されている。

【0010】また、特開昭61-147406号公報には、 $\{(Ba, Ca, Sr,)_x (Ti, Zr,)_y\}_z$ からなる基本成分と、 B_2O_3 と SiO_2 と MO (但し、 MO は BaO , CaO 及び SrO から選択された1種又は2種以上の酸化物) からなる添加成分とを含む誘電体磁器組成物が開示されている。

【0011】これらの各公報に開示されている誘電体磁器組成物は、還元性雰囲気中における1200℃以下の

比較的低い温度の焼成で得ることができるものであり、その比誘電率 ϵ は5000以上、抵抗率 ρ は 1×10^6 $M\Omega \cdot cm$ 以上である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】ところで、近年における電子回路の小型化、高密度化への更なる追求にともない、磁器コンデンサの小型大容量化が強く求められ、誘電体層（グリーンシート）の薄膜化及び積層数の増加によりこれを解決することが試みられている。

【0013】しかしながら、積層磁器コンデンサにおいて、その誘電体磁器層を薄膜化することは、単位厚みあたりの交流電圧が増すことになり、誘電損失 ($tan \delta$) が大きくなるという問題があった。

【0014】本発明は、上記各公報に開示されている誘電体磁器組成物の電気的特性を維持し、更に誘電損失の交流電圧特性が良好な誘電体磁器組成物を誘電体層とした磁器コンデンサ及びその製造方法を提供すること目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する請求項1及び請求項2記載の発明は、誘電体磁器組成物からなる1又は2以上の誘電体磁器層と、この誘電体磁器層を挟持している少なくとも2以上の内部電極とを備えた磁器コンデンサにおいて、前記誘電体磁器組成物が、100.0重量部の基本成分と、0.2～5.0重量部の添加成分との混合物を焼成したものからなり、前記基本成分が、 $(1-\alpha)\{(Ba, Ca, Sr, Mg,)_x (Ti, Zr,)_y\}_z + \alpha(R, R')_{3/2} + \beta M_1 + \gamma M_2$ (但し、Rは、La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm及びEuから選択された1種又は2種以上の元素、R'は、Sc, Y, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Tb, Tm及びLuから選択された1種又は2種以上の元素、M₁はP及び/又はV、M₂はCr, Mn, Fe, Ni, Coから選択された1種又は2種以上の元素、 $\alpha, v, w, x, y, z, k, \beta$ 及び γ は、

$$0.002 \leq \alpha \leq 0.04$$

$$0.00 \leq v \leq 0.27$$

$$0.00 \leq w \leq 0.37$$

$$0.00 \leq x \leq 0.03$$

$$0.00 < y < 0.26$$

$$0.05 \leq 0.6w + y \leq 0.26$$

$$0.5 \leq z \leq 0.9$$

$$1.00 \leq k \leq 1.04$$

$$0.0005 \leq \beta \leq 0.01$$

$$0.0005 \leq \gamma \leq 0.01$$

を満足する数値) で表わされる物質からなる。

【0016】ここで、基本成分の組成式中における $(R, R')_{3/2}$ の割合、すなわち α の値を $0.002 \leq \alpha \leq 0.04$ としたのは、 α の値がこの範囲内にある場合は所望の電気的特性を有する誘電体磁器組成物を得るこ

(5)

特開平7-201644

7

とができるが、0.002未満になった場合には、 $\tan \delta$ が大幅に悪化し、抵抗率 ρ も $1 \times 10^3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 未満と悪くなり、また、0.04を越えた場合には、焼成温度が 1250°C であっても、緻密な焼結体を得ることができなくなるからである。

【0017】また、基本成分の組成式中における Ca の原子数の割合、すなわち v の値を $0.00 \leq v \leq 0.27$ としたのは、v の値がこの範囲内にある場合には、所望の電気的特性を有するとともに、温度特性が平坦で、抵抗率 ρ の高い誘電体磁器組成物を得ることができるが、0.27を越えた場合には、緻密な焼結体を得ための焼成温度が 1250°C を越えて高くなり過ぎ、比誘電率 ϵ_r も 7000 未満と悪くなるからである。

【0018】なお、この Ca は、上述したように磁器コンデンサの温度特性を平坦にし、また抵抗率 ρ の向上を図るために使用する元素であるため、あえて含有させなくても、すなわち v の値を零としても所望の電気的特性を有する誘電体磁器組成物を得ることはできる。

【0019】また、関係式 $0.6w + y$ の値を $0.05 \leq 0.6w + y \leq 0.26$ としたのは、関係式 $0.6w + y$ の値がこの範囲内にある場合は、所望の電気的特性を有する誘電体磁器組成物を得ることができると、関係式 $0.6w + y$ の値が 0.05 未満となったり、 0.26 を越えたりした場合は、いずれも比誘電率 ϵ_r が 7000 未満と悪くなるからである。

【0020】ここで、関係式 $0.6w + y$ の値について範囲を定めたのは、w, y で割合が示される Sr, Zr はいずれもキュリ一点を低温側にシフトさせる元素であり、全体として考慮する必要があるからである。但し、Sr のシフターとしての特性は Zr を 1 とした場合に $3/5 (= 0.6)$ であるので、w には係数 0.6 を掛けて補正した。

【0021】なお、関係式 $0.6w + y$ の値が 0.26 以下であっても、w の値が 0.37 を越えると、比誘電率 ϵ_r が 7000 未満と悪くなる。従って、関係式 $0.6w + y$ の上限値は 0.26 であるが、同時に、w の上限値は 0.37 としなければならない。このため、Sr, Zr の割合は、 $0.00 \leq w \leq 0.37$ 及び $0.00 < y \leq 0.26$ を満足する範囲で、且つ、 $0.05 \leq 0.6w + y \leq 0.26$ を満足させる範囲としなければならない。

【0022】また、基本成分の組成式中における Mg の原子数の割合、すなわち x の値を $0.00 \leq x \leq 0.03$ としたのは、x の値がこの範囲内にある場合には所望の電気的特性を有する誘電体磁器組成物を得ることができると、x の値が 0.03 を越えた場合には、誘電体磁器組成物の比誘電率 ϵ_r が急激に低下して 7000 未満と悪くなるからである。

【0023】なお、Mg はキュリ一点を低温側にシフトさせるとともに、温度特性を平坦にする作用及び抵抗率

10

8

ρ を向上させる作用を有するものであるため、Ca と同様、あえて含有させなくても、すなわち x の値を零としても所望の電気的特性を有する誘電体磁器組成物を得ることはできる。

【0024】また、基本成分の組成式中における R' の原子数の割合、すなわち z の値を $0.5 \leq z \leq 0.9$ としたのは、z の値がこの範囲内にある場合には所望の電気的特性を有する誘電体磁器組成物を得ることができると、z の値が 0.5 未満になった場合、もしくは、 0.9 を越えた場合には、高温 CR 積が $1000 \text{ F} \cdot \Omega$ を割って悪くなり、所望の電気的特性のものを得ることができないからである。

【0025】なお、R 成分の La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm 及び Eu はほぼ同様に働き、これ等から選択された 1 つを使用しても、または複数を使用しても同様な結果が得られる。また、R' 成分の Sc, Y, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Tb, Tm 及び Lu もほぼ同様に働き、これ等から選択された 1 つを使用しても、または複数を使用しても同様な結果が得られる。

【0026】また、基本成分の組成式中における [(Ba, Ca, Sr, Mg,)O] の割合、すなわち k の値を $1.0 \leq k \leq 1.04$ としたのは、k の値がこの範囲内にある場合には、所望の電気的特性を有する誘電体磁器組成物を得ることができると、k の値が 1.0 未満になった場合には、抵抗率 ρ が $1 \times 10^6 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 未満と、大幅に悪くなり、 1.04 を越えた場合には、 1250°C の焼成でも緻密な焼結体を得ることができないからである。

【0027】また、基本成分の組成式中における M₁ の割合、すなわち β の値を $0.0005 \leq \beta \leq 0.01$ としたのは、 β の値がこの範囲内にある場合には、所望の電気的特性を有する誘電体磁器組成物を得ることができると、 β の値が 0.0005 未満になると交流電圧 200 V/mm における誘電損失 $\tan \delta$ が 5.0% を越えて悪くなり、 β の値が 0.01 を越えると抵抗率 ρ が $1.0 \times 10^4 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下と悪くなってしまうからである。

【0028】なお、M₁ 成分の P と V はほぼ同様に働き、 $0.0005 \leq \alpha \leq 0.01$ を満足する範囲では P と V のうち一方または両方を使用することが出来る。

【0029】また、基本成分の組成式中における M₂ の割合、すなわち γ の値を $0.0005 \leq \gamma \leq 0.01$ としたのは、 γ の値がこの範囲内にある場合には、所望の電気的特性を有する誘電体磁器組成物を得ことができると、 γ の値が 0.0005 未満になると交流電圧 200 V/mm における誘電損失 $\tan \delta$ が 5.0% を越えて悪くなり、 γ の値が 0.01 を越えると比誘電率が 7000 未満と悪くなってしまうからである。

【0030】なお、M₂ 成分の Cr, Mn, Fe, Co, Ni はそれぞれほぼ同様に働き、これらから選択された一つを使用しても、または複数を組み合わせて使用

(6)

特開平7-201644

10

9

しても同様な結果が得られる。

【0031】また、基本成分の中には、本発明の目的を阻害しない範囲で微量の酸化剤を添加し、焼結性を向上させてもよい。また、その他の物質を必要に応じて添加してもよい。また、基本成分を得るための出発原料としては、実施例で示した以外の酸化物を使用してもよいし、水酸化物又はその他の化合物を使用してもよい。

【0032】また、添加成分の添加量を、100重量部の基本成分に対して0.2~5.0重量部としたのは、添加成分の添加量がこの範囲内にある場合は1190~1200℃の焼成で所望の電気的特性を有する誘電体磁器組成物を得ることができるが、0.2重量部未満になると、焼成温度が1250℃であっても緻密な焼結体を得ることができなくなるし、また、5.0重量部を越えると、比誘電率ε_rが7000未満と悪くなるからである。

【0033】そして、請求項1記載の発明は、前記添加成分がLi₂OとSiO₂とMO（但し、MOはBaO, SrO, CaO, MgO及びZnOから選択された1種又は2種以上の酸化物）とからなり、前記Li₂Oと前記SiO₂と前記MOとの組成範囲が、これらの組成をモル%で示す三角図における、前記Li₂Oが1モル%、前記SiO₂が80モル%、前記MOが19モル%の組成を示す第一の点Aと、前記Li₂Oが1モル%、前記SiO₂が39モル%、前記MOが60モル%の組成を示す第二の点Bと、前記Li₂Oが30モル%、前記SiO₂が30モル%、前記MOが40モル%の組成を示す第三の点Cと、前記Li₂Oが50モル%、前記SiO₂が50モル%、前記MOが0モル%の組成を示す第四の点Dと、前記Li₂Oが20モル%、前記SiO₂が80モル%、前記MOが0モル%の組成を示す第五の点Eとをこの順に結ぶ5本の直線で囲まれた領域内にあるものである。

【0034】ここで、添加成分の組成を、Li₂O-SiO₂-MOの組成比をモル%で示す三角図において、前記した点A~Eをこの順に結ぶ5本の直線で囲まれた領域内としたのは、添加成分の組成をこの範囲内のものとすれば、所望の電気的特性の誘電体磁器組成物を得ることができるが、添加成分の組成をこの範囲外とすれば、1250℃の焼成でも緻密な焼結体を得ることができなくなるからである。なお、MO成分となるBaO, SrO, CaO, MgO及びZnOは適当な比率で使用してもよい。

【0035】また、請求項2記載の発明は、前記添加成分がB₂O₃とSiO₂とMO（但し、MOはBaO, SrO, CaO, MgO及びZnOから選択された1種又は2種以上の酸化物）とからなり、前記B₂O₃と前記SiO₂と前記MOとの組成範囲が、これらの組成をモル%で示す三角図において、前記B₂O₃が1モル%、前記SiO₂が80モル%、前記MOが19モル%

の組成を示す第六の点Fと、前記B₂O₃が1モル%、前記SiO₂が39モル%、前記MOが60モル%の組成を示す第七の点Gと、前記B₂O₃が30モル%、前記SiO₂が0モル%、前記MOが70モル%の組成を示す第八の点Hと、前記B₂O₃が90モル%、前記SiO₂が0モル%、前記MOが10モル%の組成を示す第九の点Iと、前記B₂O₃が90モル%、前記SiO₂が10モル%、前記MOが0モル%の組成を示す第十の点Jと、前記B₂O₃が20モル%、前記SiO₂が80モル%、前記MOが0モル%の組成を示す第十一の点Kとをこの順に結ぶ6本の直線で囲まれた領域内にあるものである。

【0036】ここで、添加成分の組成を、B₂O₃-SiO₂-MOの組成比をモル%で示す三角図において、前記した点F~Kをこの順に結ぶ6本の直線で囲まれた領域内としたのは、添加成分の組成をこの範囲内のものとすれば、所望の電気的特性の誘電体磁器組成物を得ることができるが、添加成分の組成をこの範囲外とすれば、1250℃の焼成でも緻密な焼結体を得ることができなくなるからである。なお、MO成分となるBaO, SrO, CaO, MgO及びZnOは適当な比率で使用してもよい。

【0037】また、上記課題を解決する請求項3及び請求項4記載の発明は、前記の基本成分と添加成分とからなる未焼結の磁器粉末からなる混合物を調製する工程と、前記混合物からなる未焼結磁器シートを形成する工程と、前記未焼結磁器シートを少なくとも2以上の導電性ペースト膜で挟持させた積層物を形成する工程と、前記積層物を非酸化性雰囲気中において焼成する工程と、前記焼成を受けた積層物を酸化性雰囲気中において熱処理する工程とを備えたものである。

【0038】ここで、添加成分としては、請求項1記載の発明のもの（Li₂O-SiO₂-MO）及び請求項2記載の発明のもの（B₂O₃-SiO₂-MO）のいずれか一方を使用することができる、また、非酸化性雰囲気としては、H₂やCOなどの還元性雰囲気のみならず、N₂やArなどの中性雰囲気であってもよい。また、非酸化性雰囲気中における焼成温度は、電極材料を考慮して種々変更することができる。ニッケルを内部電極とする場合には、1050℃~1200℃の範囲でニッケル粒子の凝集をほとんど生じさせることなく焼成することができる。

【0039】また、酸化性雰囲気中における熱処理の温度は、非酸化性雰囲気中における焼成温度より低い温度であればよく、500~1000℃の範囲が好ましい。酸化性雰囲気としては、大気雰囲気に限定することなく、例えば、N₂に数ppmのO₂を混合したような低酸素濃度の雰囲気から任意の酸素濃度の雰囲気を使用することができる。どのような温度あるいはどのような酸素濃度の雰囲気にするかは、電極材料（ニッケル等）の

(7)

特開平7-201644

11

酸化と誘電体磁器層の酸化とを考慮して種々変更する必要がある。後述する実施例ではこの熱処理の温度を60°Cとしたが、この温度に限定されるものではない。

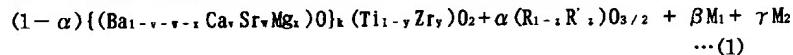
【0040】また、後述する実施例では非酸化性雰囲気中における焼成と、酸化性雰囲気中における熱処理を1つの連続したプロフィールの中で行なっているが、もちろん非酸化性雰囲気中における焼成工程と、酸化性雰囲気中における熱処理工程とを独立した工程に分けて行なうことも可能である。

【0041】また、実施例では外部電極としてZn電極を使用しているが、電極の焼き付け条件を選択することによりNi, Ag, Cu等の電極を用いることができるのももちろんあるし、Ni外部電極を未焼成積層体の端面に塗布して積層体の焼成と外部電極の焼き付けを同時に行なうこともできる。

【0042】なお、本発明は積層磁器コンデンサ以外の一般的な単層の磁器コンデンサにももちろん適用可能である。

【0043】

【実施例】まず、No. 1の試料の場合について説明す*20



(但し、RはLu, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm及びEuから選択された1種又は2種以上の元素、R'は、Sc, Y, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Tb, Tm及びLuから選択された1種又は2種以上の元素、M₁はP及びV又はCr, Mn, Fe, Ni及びCoから選択された1種又は2種以上の元素)における第一項の(Ba_{1-y}Ca_ySr_xMg_z)₀₁(Ti_{1-y}Zr_y)₀

{(Ba_{0.84}Ca_{0.07}Sr_{0.06}Mg_{0.01})₀_{1.01}(Ti_{0.90}Zr_{0.10})₀₂}となるように計算して求めた値である。

【0046】次に、この原料混合物をステンレススポットに入れ、熱風式乾燥器を用い、150°Cで4時間乾燥し、この乾燥した混合物を粗粉碎し、この粗粉碎した混合物をトンネル炉を用い、大気中において約1200°Cで2時間仮焼し、上記基本成分の組成式(1)における第一項の成分(第一基本成分)の粉末を得た。

【0047】そして、表3①の試料No. 1に示すように、1-αが0.98モル、αが0.02モルとなるように、98モル部(984.08g)の第一基本成分の粉末と、2モル部(15.92g、うち、Dy₂O₃が11.55g、Pr₂O₃が4.37g)の第2基本成分(基本成分の組成式(1)における第2項(R_{1-z}R'_z)₀_{3/2}の成分)の秤量を行なった。

【0048】更に、第一基本成分に対して、0.01at% (PO_{5/2}が0.031g)の第三基本成分(基本成分の組成式(1)における第三項βM₁の成分)、1atom% (CrO_{3/2}が3.294g)の第四基本成分(基本成分の組成式(1)における第四項γM₂の成分)の秤量を行なった。そして、秤量したこれらすべての基本成分の

*る。

基本成分の調製

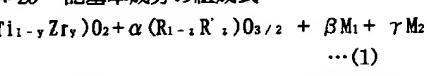
表1に示す化合物を各々秤量し、これらの化合物を、複数個のアルミナポール及び2.5リットルの水とともに、ポットミルに入れ、15時間攪拌混合して、混合物を得た。

【0044】

【表1】

化合物	重量(g)	モル部
BaCO ₃	616.64	84.84
CaCO ₃	26.07	7.07
SrCO ₃	43.94	8.08
MgCO ₃	3.15	1.01
TiO ₂	264.80	90.00
ZrO ₂	45.39	10.00

【0045】ここで、表1の各化合物の重量(g)は前記基本成分の組成式



粉末を混式ポットミルで攪拌混合し、150°Cで乾燥させ、基本成分の粉末を得た。

【0049】添加成分の調製

また、表2の化合物を各々秤量し、これらの化合物をポリエチレンポットに、複数個のアルミナポール及び300ミリリットルのアルコールとともに加え、10時間攪拌混合して、混合物を得た。

【0050】

【表2】

化合物	重量(g)	モル部
Li ₂ O	0.44	1
SiO ₂	70.99	80
BaCO ₃	11.10	3.8
CaCO ₃	14.70	9.5
MgO	3.40	5.7

【0051】ここで、表2の各化合物の重量(g)は、Li₂Oが1モル%、SiO₂が80モル%、MOが19モル% {BaO(3.8モル%) + CaO(9.5モル%) + MgO(5.7モル%)} の組成となるように計算して求めた値である。また、MOのうちでBaO, CaO及びMgOの占める割合は、BaOが20モル%、CaOが50モル%、MgOが30モル%である。

【0052】次に、前記混合物を大気中において約1000°Cの温度で2時間仮焼し、これをアルミナポットに複数個のアルミナポール及び300ミリリットルの水と

(8)

特開平7-201644

13

ともに入れ、15時間粉碎し、その後、150℃で4時間乾燥させ、前記組成の添加成分の粉末を得た。

【0053】スラリーの調製

次に、100重量部(1000g)の前記基本成分と、2重量部(20g)の前記添加成分とをポールミルに入れ、更に、これらの基本成分と添加成分との合計重量に対して15重量%の有機バインダーと50重量%の水を入れ、これらを混合及び粉碎して誘電体磁器組成物の原料となるスラリーを得た。ここで、有機バインダーとしては、アクリル酸エステルポリマー、グリセリン及び縮合リン酸塩の水溶液からなるものを使用した。

【0054】未焼結磁器シートの形成

次に、上記スラリーを真空脱泡機に入れて脱泡処理し、この脱泡処理したスラリーをポリエステルフィルム上にリバースコータを用いて所定の厚さで塗布し、この塗布されたスラリーをこのポリエステルフィルムとともに100℃で加熱して乾燥させ、厚さ約18μmの長尺な未焼結磁器シートを得た。そして、この長尺な未焼結磁器シートを裁断して10cm角の未焼結磁器シートを得た。

【0055】導電性ペーストの調製と印刷

また、粒径平均1.5μmのニッケル粉末10gと、エチルセルロース0.9gをブチルカルビトール9.1gに溶解させたものとを攪拌機に入れて10時間攪拌し、内部電極用の導電性ペーストを得た。

【0056】そして、前記未焼結磁器シートの片面にこの導電性ペーストからなるパターン(長さ14mm、幅7mm)を50個、スクリーン印刷法によって形成させ、乾燥させた。

【0057】未焼結磁器シートの積層

次に、この未焼結磁器シートを、導電性ペーストからなるパターンが形成されている側を上にして2枚積層した。この積層の際、隣接する上下の未焼結磁器シート間ににおいて、導電性ペーストからなるパターンが長手方向に半分程ずれるようにした。そして、更に上記のようにして積層したものの上下両面に厚さ60μmの未焼結磁器シートを各々4枚ずつ積層して積層物を得た。

【0058】積層物の圧着と裁断

次に、約50℃の温度下において、この積層物に厚さ方向から約40トンの荷重を加えて、この積層物を構成している未焼結磁器シート相互を圧着させた。そして、この積層物を格子状に裁断して、50個の積層体チップを得た。

【0059】積層体チップの焼成

次に、この積層体チップを雰囲気焼成が可能な炉に入れ、この炉内を大気雰囲気にし、100℃/hの速度で600℃まで昇温させ、未焼結磁器シート中の有機バインダーを燃焼除去させた。

【0060】その後、炉内の雰囲気を大気雰囲気から還元雰囲気(H₂(2体積%) + N₂(98体積%))に変

10

20

30

40

50

14

え、炉内の温度を600℃から1160℃まで、100℃/hの速度で昇温させ、1160℃の温度を3時間保持し、その後、100℃/hの速度で降温させ、炉内の雰囲気を大気雰囲気(酸化性雰囲気)に変え、600℃の温度を30分間保持して酸化処理を行い、その後、室温まで冷却して積層焼結体チップを得た。

【0061】外部電極の形成

次に、この積層焼結体チップの対向する側面のうちで、内部電極の端部が露出している側面に一对の外部電極を形成し、図1に示すような、3層の誘電体磁器層12、12、12と2層の内部電極14、14とからなる積層焼結体チップ15の端部に一对の外部電極16、16が形成された積層磁器コンデンサ10が得られた。

【0062】ここで、外部電極16は、前記側面に亜鉛とガラスフリット(glass frit)とビヒクル(vehicle)とからなる導電性ペーストを塗布し、この導電性ペーストを、乾燥後、大気中において550℃の温度で15分間焼き付けて亜鉛電極層18とし、更にこの亜鉛電極層18の上に無電解メッキ法で銅層20を形成し、更にこの銅層20の上に電気メッキ法でPb-Sn半田層22を設けることによって形成した。

【0063】なお、この積層磁器コンデンサ10の誘電体磁器層12の厚さは0.012mm、一对の内部電極14、14の対向面積は5mm×5mm=25mm²である。また、焼結後の誘電体磁器層12の組成は、焼結前の基本成分及び添加成分の混合物の組成と実質的に同じである。

【0064】電気的特性の測定

次に、積層磁器コンデンサ10の電気的特性を測定し、その平均値を求めたところ、表5①に示すように、比誘電率ε_rが15400、tan δが1.4%、抵抗率ρが4.80×10⁶ MΩ・cm、高温CR積が1930F・Ω、交流電圧特性tan δが3.1%であった。

【0065】なお、電気的特性は次の要領で測定した。

(A) 比誘電率ε_rは、温度20℃、周波数1kHz、電圧(実効値)1.0Vの条件で静電容量を測定し、この測定値と、一对の内部電極14、14の対向面積(25mm²)と一对の内部電極14、14間の誘電体磁器層12の厚さ(0.012mm)から計算で求めた。

(B) 誘電体損失tan δ(%)は、上記した比誘電率ε_rの測定の場合と同一の条件で測定した。

(C) 抵抗率ρ(MΩ・cm)は、温度20℃においてDC100Vを1分間印加した後に、一对の外部電極16、16間の抵抗値を測定し、この測定値と寸法とに基づいて計算で求めた。

(D) 高温CR積(F・Ω)は、温度125℃、周波数1kHz、電圧(実効値)1.0Vの条件で静電容量を測定し、また、DC100Vを1分間印加した後に、一对の外部電極16、16間の抵抗値(MΩ)を測定し、計算で求めた。

(9)

15

(E) 交流電圧 200 V/mmでの誘電損失 $t \tan \delta$ (%) は、温度 20°C、周波数 1 kHz、電圧（実行値）2.4 Vの条件で測定した。

【0066】以上、No. 1の試料の場合について述べたが、No. 2~91の試料の場合についても、基本成分の組成を表3①~表3⑥に示すように変え、添加成分の組成を表4①~表4⑥に示すように変え、還元性雰囲気中における焼成温度を表5①~表5⑥に示すようにえた他は、No. 1の試料の場合と全く同一の条件で積層磁器コンデンサを作成し、同一の方法で電気的特性を測定した。No. 1~91の試料の場合の焼成温度及び電気的特性は表5①~表5⑥に示す通りとなった。

【0067】表3①~表3⑥において、 $1 - \alpha$ の欄には基本成分の組成式における第一項の $\{(Ba_{1-x}Ca_xSr_xMg_x)_k(Ti_{1-y}Zr_y)_0\}$ の割合が、 $1 - v - w - x$ の欄には基本成分の組成式の第一項における Ba の原子数の割合が、v の欄には基本成分の組成式の第一項における Ca の原子数の割合が、w の欄には基本成分の組成式の第一項における Sr の原子数の割合が、x の欄には基本成分の組成式の第一項における Mg の原子数の割合が、 $1 - y$ の欄には基本成分の組成式の第一項における Ti の原子数の割合が、y の欄には基本成分の組成式の第一項における Zr の原子数の割合が、 $w + y$ の欄には基本成分の組成式の第一項における Sr + Zr の原子数の割合が、k の欄には基本成分の組成式の第一項における $\{(Ba_{1-x}Ca_xSr_xMg_x)_0\}$ の割合が、 α の欄には基本成分の組成式の第二項の $(R_{1-z}R'_z)_0$ の割合が、 $1 - z$ の欄には基本成分の組成式の第二項の R の原子数の割合が、z の欄には基本成分の組成式における第二項の R' の原子数の割合が、 β の欄には基本成分の組成式における第三項の P_2O_5 及び／又は V_2O_5 の原子数の割合が、 γ の欄には基本成分の組成式における第四項の Cr, Mn, Fe, Ni 及び Co から選択された 1 種又は 2 種以上の元素の原子数の割合が示されている。

【0068】また、表4①~表4⑥において、添加成分の内容の欄において、添加量重量部の欄には基本成分 100 重量部に対する添加成分の添加量が重量部で示され、組成の欄には $L_{12}O$, B_2O_3 , S_1O_2 及び M_0 の割合がモル%で示され、MO の内容の欄には BaO, SrO, CaO, MgO 及び ZnO の割合がモル%で示されている。

【0069】また、表3①~表3⑥、表4①~表4⑥及び表5①~表5⑥において、No. 1~24の試料による実験は添加成分であるガラスの適正範囲を明らかにし、No. 25~30の試料による実験は添加成分であるガラスの添加量の適正範囲を明らかにし、No. 31~36の試料による実験は Ca の原子数の割合である v 値の適正範囲を明らかにし、No. 37~52の試料による実験は Sr の原子数の割合である w 値と、Zr の原子数の割合である y 値の適正範囲を明らかにし、No.

特開平7-201644

16

53~58の試料による実験は Mg の原子数の割合である x 値の適正範囲を明らかにし、No. 59~68の試料による実験は R' の原子数の割合である z 値の適正範囲を明らかにし、No. 69~74の試料による実験は $(R_{1-z}R'_z)_0$ の成分の割合である α 値の適正範囲を明らかにし、No. 75~79の試料による実験は $\{(Ba_{1-x}Ca_xSr_xMg_x)_0\}$ 成分の割合である k 値の適正範囲を明らかにし、No. 80~85の試料による実験は M₁ の原子数の割合である β 値の適正範囲を明らかにし、No. 86~91の試料による実験は M₂ の原子の割合である γ 値の適正範囲を明らかにするものである。

- 【0070】
- 【表3①】
- 【0071】
- 【表3②】
- 【0072】
- 【表3③】
- 【0073】
- 【表3④】
- 【0074】
- 【表3⑤】
- 【0075】
- 【表3⑥】
- 【0076】
- 【表4①】
- 【0077】
- 【表4②】
- 【0078】
- 【表4③】
- 【0079】
- 【表4④】
- 【0080】
- 【表4⑤】
- 【0081】
- 【表4⑥】
- 【0082】
- 【表5①】
- 【0083】
- 【表5②】
- 【0084】
- 【表5③】
- 【0085】
- 【表5④】
- 【0086】
- 【表5⑤】
- 【0087】
- 【表5⑥】
- 【0088】以上の場合から明らかなように、本発明に従う試料によれば、非酸化性雰囲気中における 1200 °C以下の焼成で、比誘電率 ϵ_r が 7000 以上、誘電体

(10)

特開平7-201644

17

損失 $\tan \delta$ が 2.5% 以下、抵抗率 ρ が $1 \times 10^6 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上、125°C 下における CR 積が 1000 F $\cdot\Omega$ 以上、交流電圧特性 $\tan \delta$ が 5% 以下の電気的特性を有する誘電体磁器組成物を備えた磁器コンデンサを得ることができるものである。

【0089】これに対し、No. 6~8, 16~18, 25, 30, 36, 37, 42, 50, 52, 58, 59, 68, 69, 74, 75, 79, 80, 85, 86 及び 91 の試料によれば、所望の電気的特性を有する磁器コンデンサを得ることができない。従って、これらの No. の試料は本発明の範囲外のものである。

【0090】次に、本発明に係る磁器コンデンサに用いられている誘電体磁器組成物の組成範囲の限定理由について、表 3①~表 3⑥、表 4①~表 4⑥及び表 5①~表 5⑥に示す実験結果を参照しながら説明する。

【0091】まず、基本成分の組成式中における Ca の原子数の割合、すなわち v の値について説明する。v の値が、試料 No. 35 に示すように、0.27 の場合には、所望の電気的特性を有する誘電体磁器組成物を得ることができるが、試料 No. 36 に示すように、0.30 の場合には、焼成温度が 1250°C と高くなり、比誘電率 ϵ_r も 7000 未満と悪くなる。従って、v の上限値は 0.27 である。

【0092】また、Ca は温度特性を平坦にする作用及び抵抗率 ρ を向上させる作用を有するが、v の値が、試料 No. 31 に示すように、零であっても所望の電気的特性の誘電体磁器組成物を得ることができる。従って、v の下限値は零である。

【0093】次に、基本成分の組成式中における Sr の原子数の割合である w の値と、Zr の原子数の割合である y の値を、関係式 $0.6w+y$ の値で表わした場合について説明する。関係式 $0.6w+y$ の値が、試料 No. 43 に示すように、0.05 の場合には、所望の電気的特性を有する誘電体磁器組成物を得ることができるが、試料 No. 37 に示すように、0.015 の場合には、比誘電率 ϵ_r が 7000 未満と悪くなる。従って、関係式 $0.6w+y$ の下限値は 0.05 である。

【0094】一方、関係式 $0.6w+y$ の値が、試料 No. 49, 51 に示すように、0.260 の場合は、所望の電気的特性を有する誘電体磁器組成物を得ることができないが、試料 No. 50, 52 に示すように、0.26 を越えて 0.290 になった場合には、比誘電率 ϵ_r が 7000 未満と悪くなる。従って、関係式 $0.6w+y$ の上限値は 0.26 である。

【0095】但し、関係式 $0.6w+y$ の値が 0.26 以下であっても、試料 No. 42 に示すように、w の値が 0.37 を越えて 0.40 になった場合は、比誘電率 ϵ_r が 7000 未満と悪くなる。従って、関係式 $0.6w+y$ の上限値は 0.26 であるが、同時に、w の上限値は 0.37 としなければならない。

10

20

30

40

50

18

【0096】なお、w, y で示される Sr, Zr はキュリ一点を低温側にシフトさせ、室温における比誘電率を増大させる同様の作用を有し、 $0 \leq w \leq 0.37$ 及び $0 < y \leq 0.26$ を満足する範囲で、且つ、 $0.05 \leq 0.6w+y \leq 0.26$ を満足させる範囲で使用することができる。

【0097】次に、基本成分の組成式中における Mg の原子数の割合、すなわち x の値の適正範囲について検討する。x の値が、試料 No. 57 に示すように 0.03 の場合には、所望の電気的特性を有する誘電体磁器組成物を得ることができないが、試料 No. 58 に示すように、0.03 を越えた場合には、比誘電率 ϵ_r が急激に低下して 7000 未満と悪くなる。従って、x の上限値は 0.03 である。

【0098】また、Mg はキュリ一点を低温側へシフトさせるとともに、温度特性を平坦にする作用及び抵抗率 ρ を向上させる作用を有するが、x の値が、試料 No. 53 に示すように 0 であっても、所望の電気的特性を有する誘電体磁器組成物を得ることができる。従って、x の下限値は 0 である。

【0099】次に、基本成分の組成式の第二項における (R_{1-}, R'_{1-}) の割合、すなわち α の値について説明する。 α の値が、試料 No. 70 に示すように、0.02 の場合には所望の電気的特性を有する誘電体磁器組成物を得ることができないが、試料 No. 69 に示すように、0.001 の場合には、誘電体損失 $\tan \delta$ が大幅に悪化し、抵抗率 ρ も $1 \times 10^3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 未満と悪くなる。従って、 α の下限値は 0.002 である。

【0100】一方、 α の値が、試料 No. 73 に示すように、0.04 の場合には所望の電気的特性を有する誘電体磁器組成物を得ることができないが、試料 No. 74 に示すように、0.06 の場合には、焼成温度が 1250°C であっても緻密な焼結体を得ることができない。従って、 α の上限値は 0.04 である。

【0101】次に、基本成分の組成式の第二項中における R' の原子数の割合、すなわち z の値について説明する。z の値が、試料 No. 60 に示すように、0.5 の場合には所望の電気的特性を有する誘電体磁器組成物を得ことができないが、試料 No. 59 に示すように、0.40 の場合には、高温 CR 積が悪化し、1000 未満となる。従って、z の下限値は 0.5 である。

【0102】一方、z の値が試料 No. 67 に示すように、0.9 の場合には、所望の電気的特性の誘電体磁器組成物を得ることができないが、試料 No. 68 に示すように、0.95 の場合には、高温 CR 積は悪化し、1000 未満となる。従って、z の下限値は 0.90 である。

【0103】なお、R 成分の La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu はほど同様に働き、これ等から選択された 1 つを使用しても、または複数を使用しても同様な

(11)

特開平7-201644

19

結果が得られる。また、R'成分のSc, Y, Dy, Ho, Er, Ybもほど同様に働き、これ等から選択された1つを使用しても、または複数を使用しても同様な結果が得られる。

【0104】次に、基本成分の組成式中におけるM₁の原子数の割合、すなわちβの値の適性範囲について検討する。βの値が、試料No. 81に示すように、0.005の場合には所望の電気的特性を有する誘電体磁器組成物を得ることができるが、試料No. 80に示すように、0.0002の場合には交流電圧200V/mmにおけるtanδが5.0%以上と悪化する。従って、βの下限値は0.0005である。

【0105】一方、βの値が、試料No. 84に示すように、0.01の場合には所望の電気的特性を有する誘電体磁器組成物を得ることができるが、試料No. 85に示すように、0.015の場合には、抵抗率ρが1×10⁴MΩ·cm未満と悪化する。従って、βの上限値は0.01である。

【0106】なお、M₁成分のPとVはほぼ同様に働き、0.0005≤β≤0.01を満足する範囲では、PとVのうち一方または両方を使用することができる。

【0107】次に基本成分の組成式中におけるM₂の原子数の割合、すなわちγの値の適性範囲について検討する。γの値が、試料No. 87に示すように、0.0005の場合には所望の電気特性を有する誘電体磁器組成物を得ることができるが、試料No. 86に示すように、0.0002の場合には、交流電圧200V/mmにおけるtanδが5.0%以上と悪化する。従って、γの下限値は0.0005である。

【0108】一方、γの値が、No. 90に示すように、0.01の場合には、所望の電気特性を有する誘電体磁器組成物を得ることができるが、試料No. 91に示すように、0.015の場合には、比誘電率が700未満と悪化する。従って、γの上限値は0.01である。

【0109】なお、M₂成分のCr, Mn, Fe, Ni及びCoはそれぞれほど同様に働き、これらから選択された一つを使用しても、また、複数を組み合わせて使用しても同様な効果が得られるものである。

【0110】次に、添加成分の好ましい範囲について検討する。まず、添加成分がLi₂O-SiO₂-MOの場合、添加成分の好ましい組成範囲は、Li₂O-SiO₂-MOの組成比をモル%で示す図2の三角図に基づいて決定することができる。

【0111】この三角図における第一の点Aは、試料No. 1に示すように、Li₂Oが1モル%、SiO₂が80モル%、MOが19モル%の組成を示し、第二の点Bは、試料No. 2に示すように、Li₂Oが1モル%、SiO₂が39モル%、MOが60モル%の組成を示し、第三の点Cは、試料No. 3に示すように、Li

10

20

Li₂Oが30モル%、SiO₂が30モル%、MOが40モル%の組成を示し、第四の点Dは、試料No. 4に示すように、Li₂Oが50モル%、SiO₂が50モル%、MOが0モル%の組成を示し、第五の点Eは、試料No. 5に示すように、Li₂Oが20モル%、SiO₂が80モル%、MOが0モル%の組成を示す。

【0112】試料No. 1~5に示されるように、添加成分の組成範囲が、Li₂O-SiO₂-MOの組成比をモル%で示す三角図(図2)の第一~五の点A~Eを順に結ぶ5本の直線で囲まれた範囲内であれば所望の電気的特性を得ることができるが、試料No. 6~8に示されるように、添加成分の組成を上記範囲外とすれば、緻密な焼結体を得ることができない。

【0113】次に、添加成分がB₂O₃-SiO₂-MOの場合、添加成分の好ましい組成範囲は、B₂O₃-SiO₂-MOの組成比をモル%で示す図3の三角図に基づいて決定することができる。

【0114】この三角図における第六の点Fは、試料No. 9に示すように、B₂O₃が1モル%、SiO₂が80モル%、MOが19モル%の組成を示し、第七の点Gは、試料No. 10に示すように、B₂O₃が1モル%、SiO₂が39モル%、MOが60モル%の組成を示し、第八の点Hは、試料No. 11に示すように、B₂O₃が30モル%、SiO₂が0モル%、MOが70モル%の組成を示し、第九の点Iは、試料No. 12に示すように、B₂O₃が90モル%、SiO₂が0モル%、MOが10モル%の組成を示し、第十の点Jは、試料No. 14に示すように、B₂O₃が90モル%、SiO₂が10モル%、MOが0モル%の組成を示し、第十一の点Kは、試料No. 15に示すように、B₂O₃が20モル%、SiO₂が80モル%、MOが0モル%の組成を示す。

【0115】試料No. 9~15に示されるように、添加成分の組成範囲が、B₂O₃-SiO₂-MOの組成比をモル%で示す三角図(図3)の第六~十一の点F~Kを順に結ぶ6本の直線で囲まれた範囲内にあれば所望の電気的特性を得ることができるが、試料No. 16~18に示されるように、添加成分の組成を上記範囲外とすれば、所望の電気的特性を有する誘電体磁器組成物を得ることができないか、又は緻密な焼結体を得ることができない。

【0116】

【発明の効果】本発明によれば、磁器コンデンサの誘電体層を構成している誘電体磁器組成物の組成を前述したように構成したので、非酸化性雰囲気中における1200℃以下の焼成であるにもかかわらず、その比誘電率ε_rを7200~18900と飛躍的に向上させることができ、従って、磁器コンデンサの小型大容量化を図ることができるという効果がある。

【0117】また、本発明によれば、磁器コンデンサの

(12)

特開平7-201644

21

誘電体層を構成している誘電体磁器組成物の組成を前述したように構成したので、高温におけるC R 積を高めることができ、従って、磁器コンデンサの高温における信頼性を高めることができるという効果がある。

【0118】また、本発明によれば、磁器コンデンサの誘電体層を構成している誘電体磁器組成物の組成を前述したように構成したので、誘電損失の交流電圧特性が良好な磁器コンデンサを得ることができるという効果がある。

【0119】更に、本発明によれば、磁器コンデンサの誘電体層を構成している誘電体磁器組成物を非酸化性雰囲気中で焼結させるので、内部電極をニッケル等の安価な卑金属の導電性ペーストで形成することができ、従って、磁器コンデンサの小型大容量化とあいまって、磁器コンデンサの低コスト化を図ることができるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

22

【図1】本発明の実施例に係る積層磁器コンデンサの断面図である。

【図2】本発明に係る磁器コンデンサの誘電体層を構成する誘電体組成物の添加成分 (L₁O₂-S₁O₂-M₁O) の組成範囲を示す三角図である。

【図3】本発明に係る磁器コンデンサの誘電体層を構成する誘電体組成物の添加成分 (B₂O₃-S₁O₂-M₁O) の組成範囲を示す三角図である。

【符号の説明】

- | | |
|----|-------------|
| 10 | 12 誘電体磁器層 |
| | 14 内部電極 |
| | 15 積層焼結体チップ |
| | 16 外部電極 |
| | 18 亜鉛電極層 |
| | 20 銅層 |
| | 22 Pb-Sn半田層 |

【表3○1】

試 料 No	基 本 成 分 の 内 容													
	1 - α 1-v -w-x	Ba v	Ca w	Sr w	Mg x	Tl 1-y	Zr y	Sr+Zr 0.6wt%	k	α	R 1-z	R' z	M ₁ G	M ₂ γ
1	0.98	0.84	0.07	0.08	0.01	0.90	0.10	0.148	1.01	0.02	Dy 0.3	Pr 0.7	V 0.01	Ca 0.0001
2	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
3	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
4	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
5	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
*	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
*	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
*	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
6	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
7	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
8	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
9	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
10	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
11	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
12	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
13	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
14	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
15	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
*	16	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"

※印が付された試料は比較例である。

【表3○2】

(13)

特開平7-201644

23

24

試 料 No	基本成分の内容													
	1 - α	Ba 1-v -w-x	Ca v	Sr w	Mg x	Ti 1-y	Zr y	Sr+Zr 0.6wt%	k	α	R 1-z	R' z	M ₁ β	M ₂ γ
※ 17	0.98	0.84	0.07	0.08	0.01	0.90	0.10	0.148	1.01	0.02	Dy 0.3	Pr 0.7	V 0.01	Co 0.0001
※ 18	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
19	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
20	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
21	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
22	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
23	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
24	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
※ 25	0.99	0.815	0.13	0.05	0.005	0.85	0.15	0.180	1.03	0.01	Ce 0.2	Er 0.8	"	"
26	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
27	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
28	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
29	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
※ 30	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
31	0.97	0.94	0	0.05	0.01	0.90	0.10	0.130	1.02	0.03	Eu 0.4	Y 0.8	P 0.0001	Co 0.01
32	"	0.92	0.02	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"

※印が付された試料は比較例である。

【表3○3】

試 料 No	基本成分の内容													
	1 - α	Ba 1-v -w-x	Ca v	Sr w	Mg x	Ti 1-y	Zr y	Sr+Zr 0.6wt%	k	α	R 1-z	R' z	M ₁ β	M ₂ γ
33	0.97	0.84	0.10	0.05	0.01	0.90	0.10	0.130	1.02	0.03	Eu 0.4	Y 0.8	P 0.0001	Co 0.01
34	"	0.74	0.20	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
35	"	0.67	0.27	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
※ 36	"	0.64	0.30	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
※ 37	0.98	0.935	0.06	0.00	0.005	0.985	0.015	0.016	1.01	0.02	Sm 0.2	Tm 0.9	P 0.01	Mn 0.01
38	"	0.835	"	0.10	"	"	"	0.075	"	"	"	"	"	"
39	"	0.735	"	0.20	"	"	"	0.135	"	"	"	"	"	"
40	"	0.635	"	0.30	"	"	"	0.195	"	"	"	"	"	"
41	"	0.555	"	0.37	"	"	"	0.237	"	"	"	"	"	"
※ 42	"	0.635	"	0.40	"	"	"	0.255	"	"	"	"	"	"
43	"	0.917	0.08	0.00	0.003	0.953	0.05	0.05	"	"	"	"	"	"
44	"	0.817	"	0.10	"	"	"	0.11	"	"	"	"	"	"
45	"	0.717	"	0.20	"	"	"	0.17	"	"	"	"	"	"
46	"	0.617	"	0.30	"	"	"	0.23	"	"	"	"	"	"
47	"	0.795	0.10	0.10	0.005	0.90	0.10	0.160	"	"	"	"	"	"
48	"	0.695	"	0.20	"	"	"	0.22	"	"	"	"	"	"

※印が付された試料は比較例である。

【表3○4】

(14)

特開平7-201644

25

26

試料 No	基本成分の内容													
	1 - α	1 - Ba -W-X	Ca V	Sr w	Mg x	Ti 1-y	Zr y	Sr+Zr 0.6wt%	k	α	R 1-z	R' z	M ₁ B	M ₂ γ
49	0.98	0.79	0.10	0.10	0.01	0.80	0.20	0.26	1.01	0.02	Sm 0.2	Tm 0.9	P 0.01	Mn 0.01
※ 50	"	0.74	"	0.15	"	"	"	0.29	"	"	"	"	"	"
51	"	0.88	"	0	0.02	0.745	0.260	0.26	"	"	"	"	"	"
※ 52	"	0.83	"	0.05	"	"	"	0.29	"	"	"	"	"	"
53	0.97	0.90	0.05	0.05	0.00	0.90	0.10	0.13	1.02	0.03	La 0.3	Sc 0.9	V 0.0001	Fe 0.0001
54	"	0.899	"	"	0.001	"	"	"	"	"	"	"	"	"
55	"	0.895	"	"	0.005	"	"	"	"	"	"	"	"	"
56	"	0.890	"	"	0.01	"	"	"	"	"	"	"	"	"
57	"	0.870	"	"	0.03	"	"	"	"	"	"	"	"	"
※ 58	"	0.865	"	"	0.035	"	"	"	"	"	"	"	"	"
※ 59	0.99	0.88	0.06	0.05	0.01	0.90	0.10	0.13	1.02	0.01	Eu 0.6	Tb 0.4	P 0.005	V 0.005 Cr 0.005
60	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	Eu 0.5	Tb 0.5	"	"
61	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	Eu 0.2	Tb 0.8	"	"
62	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	Sm 0.2	Tb 0.8	"	"
63	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	Pm 0.2	Tb 0.8	"	"
64	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	Eu 0.2	Tb 0.4	Ho 0.4	"

※印が付された試料は比較例である。

【表3○5】

試料 No	基本成分の内容													
	1 - α	1 - Ba -W-X	Ca V	Sr w	Mg x	Ti 1-y	Zr y	Sr+Zr 0.6wt%	k	α	R 1-z	R' z	M ₁ B	M ₂ γ
65	0.99	0.88	0.06	0.05	0.01	0.90	0.10	0.13	1.02	0.01	Eu 0.1	Tb 0.8	P 0.005	V 0.005 Cr 0.005
66	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	Tb 0.4	Ho 0.4	"	"
67	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	Eu 0.1	Tb 0.9	"	"
※ 68	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	Eu 0.05	Tb 0.95	"	"
※ 69	0.999	0.835	0.10	0.05	0.015	0.95	0.05	0.08	1.01	0.001	Pm 0.2	Yb 0.8	V 0.005	Co 0.005 Mn 0.005
70	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0.002	"	"	"	"
71	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0.005	"	"	"	"
72	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0.02	"	"	"	"
73	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0.04	"	"	"	"
※ 74	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0.06	"	"	"	"
※ 75	0.99	0.93	0.03	0.03	0.01	0.85	0.15	0.168	0.59	0.01	Nd 0.2	Lu 0.8	P 0.0025	Co 0.0025 V 0.0025 Cr 0.0025
76	"	"	"	"	"	"	"	"	1.00	"	"	"	"	"
77	"	"	"	"	"	"	"	"	1.02	"	"	"	"	"
78	"	"	"	"	"	"	"	"	1.04	"	"	"	"	"
※ 79	"	"	"	"	"	"	"	"	1.05	"	"	"	"	"
※ 80	0.98	0.84	0.07	0.08	0.01	0.90	0.10	0.148	1.01	0.02	Ce 0.1	Gd 0.8	V 0.0002	Co 0.0005

※印が付された試料は比較例である。

【表3○6】

(15)

特開平7-201644

27

28

試料 No.	基本成分の内容													
	1 - α	Ba 1-v -w-x	Ca v	Sr w	Mg x	Ti 1-y	Zr y	Sr+Zr 0.6w+y	k	α	R 1-z	R' z	M ₁ β	M ₂ γ
81	0.98	0.84	0.07	0.08	0.01	0.90	0.10	0.148	1.01	0.02	Ce 0.01 Nd 0.01	Gd 0.8	V 0.0005	Co 0.0005
82	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	V 0.001	"
83	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	V 0.005	"
84	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	V 0.01	"
※ 85	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	V 0.015	"
※ 86	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	P 0.0005	Mn 0.0002
87	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	Mn 0.0005
88	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	Mn 0.001
89	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	Mn 0.005
90	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	Mn 0.01
※ 91	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	Mn 0.015

※印が付された試料は比較例である。

【表4○1】

試料 No.	添加量 重量部	添加成分の内容				MOの内容 (m o 1%)					
		組成 (m o 1%)	MO	BaO	SrO	CaO	MgO	ZnO			
1	2.0	1	0	80	19	20	0	50	30	0	
2	"	1	0	39	60	"	"	"	"	"	"
3	"	30	0	30	40	"	"	"	"	"	"
4	"	50	0	50	0	0	0	0	0	0	
5	"	20	0	80	0	"	"	"	"	"	"
6	"	1	0	85	14	20	0	50	30	0	
7	"	20	0	29	51	"	"	"	"	"	"
8	"	50	0	30	20	"	"	"	"	"	"
9	"	0	1	80	19	100	0	0	0	0	
10	"	0	1	39	60	0	100	0	0	0	
11	"	0	30	0	70	0	0	100	0	0	
12	"	0	90	0	10	0	0	0	100	0	
13	"	0	15	30	55	0	0	0	0	100	
14	"	0	90	10	0	0	0	0	0	0	
15	"	0	20	80	0	"	"	"	"	"	
※ 16	"	0	10	20	70	20	0	50	30	0	

※印が付された試料は比較例である。

【表4○2】

40

(16)

特開平7-201644

29

30

試料 No	添加量 重量部	組成 (m o 1 %)				MOの内容 (m o 1 %)				
		Li ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	MO	BaO	SrO	CaO	MgO	ZnO
※ 17	2.0	0	95	5	0	0	0	0	0	0
※ 18	"	0	10	85	5	20	0	50	30	0
19	"	20	0	60	20	100	0	0	0	0
20	"	"	"	"	"	0	100	0	0	0
21	"	"	"	"	"	0	0	100	0	0
22	"	"	"	"	"	0	0	0	100	0
23	"	"	"	"	"	0	0	0	0	100
24	"	"	"	"	"	20	20	20	20	20
※ 25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
26	0.2	0	15	75	10	30	10	10	30	20
27	1.0	"	"	"	"	"	"	"	"	"
28	3.0	"	"	"	"	"	"	"	"	"
29	5.0	"	"	"	"	"	"	"	"	"
※ 30	7.0	"	"	"	"	"	"	"	"	"
31	2.0	10	0	50	40	20	20	20	20	20
32	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"

※印が付された試料は比較例である。

【表4○3】

試料 No	添加量 重量部	組成 (m o 1 %)				MOの内容 (m o 1 %)				
		Li ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	MO	BaO	SrO	CaO	MgO	ZnO
33	2.0	10	0	50	40	20	20	20	20	20
34	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
35	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
※ 36	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
※ 37	1.0	0	30	40	30	0	0	100	0	0
38	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
39	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
40	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
41	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
42	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
43	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
44	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
45	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
46	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
47	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
48	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"

※印が付された試料は比較例である。

【表4○4】

(17)

特開平7-201644

31

32

試料 No	添加量 重量部	添加成分の内容								
		組成 (mol%)				MOの内容 (mol%)				
		Li ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	MO	BaO	SrO	CaO	MgO	ZnO
49	1.0	0	30	40	30	0	0	100	0	0
※ 50	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
※ 51	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
※ 52	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
53	2.0	20	0	60	20	0	100	0	0	0
54	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
55	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
56	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
57	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
※ 58	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
※ 59	0.5	10	0	50	40	20	20	20	20	20
60	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
61	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
62	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
63	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
64	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃

※印が付された試料は比較例である。

【表4○5】

試料 No	添加量 重量部	添加成分の内容								
		組成 (mol%)				MOの内容 (mol%)				
		Li ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	MO	BaO	SrO	CaO	MgO	ZnO
65	0.5	10	0	50	40	20	20	20	20	20
66	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
67	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
※ 68	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
※ 69	2.0	15	0	75	10	0	0	100	0	0
70	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
71	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
72	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
73	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
※ 74	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
※ 75	0.5	0	20	50	30	10	10	40	40	0
76	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
77	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
78	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
※ 79	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
※ 80	1.0	20	0	55	25	30	0	20	0	50

※印が付された試料は比較例である。

【表4○6】

(18)

特開平7-201644

33

34

試料 No	添加量 重量部	添 加 成 分 の 内 容									
		組成 (mol%)				Mの内容 (mol%)					
		Li ₂ O	BaO	SiO ₂	Mo	BaO	SrO	CaO	MgO	ZnO	
81	1.0	20	0	55	25	30	0	20	0	50	
82	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
83	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
84	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
※ 85	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
86	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
87	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
88	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
89	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
90	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
※ 91	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	

※印が付された試料は比較例である。

【表5○1】

試料 No	諸 特 性					
	焼成温度 [°C]	誘電率 ϵ	$\tan \delta$ [%]	抵抗率 ρ [MΩ · cm]	高温CR値	交流電圧特性 $\tan \delta$ [%]
1	1140	15400	1.4	4.80×10^6	1930	3.1
2	1160	15500	1.4	4.21×10^6	1840	3.0
3	1140	15300	1.3	4.00×10^6	1830	2.9
4	1140	15800	1.4	4.53×10^6	1830	3.0
5	1140	16000	1.5	4.20×10^6	1840	3.3
※ 6	1250	緻密な焼結体が得られず				
※ 7	1250	緻密な焼結体が得られず				
※ 8	1250	緻密な焼結体が得られず				
9	1170	15000	1.3	5.50×10^6	1820	2.8
10	1170	15200	1.3	5.10×10^6	1850	2.9
11	1150	15400	1.4	5.00×10^6	1860	3.1
12	1150	14500	1.2	4.71×10^6	1840	2.7
13	1150	14700	1.3	4.61×10^6	1860	2.9
14	1150	14600	1.2	5.23×10^6	1820	2.6
15	1150	14900	1.3	5.05×10^6	1810	2.8
※ 16	1250	緻密な焼結体が得られず				

※印が付された試料は比較例である。

【表5○2】

(19)

特開平7-201644

35

36

試料 No	焼成温度 [°C]	諸特性				
		誘電率 ϵ	$\tan \delta$ [%]	抵抗率 ρ [MΩ·cm]	高温CR積	交流電圧特性 $\tan \delta$ [%]
※ 17	1250	緻密な焼結体が得られず				
※ 18	1250	緻密な焼結体が得られず				
19	1140	14700	1.2	3.92×10^6	1800	2.8
20	1140	15100	1.3	3.64×10^6	1780	2.9
21	1140	16000	1.3	4.01×10^6	1810	3.0
22	1140	14800	1.2	3.82×10^6	1790	2.7
23	1140	15100	1.3	4.20×10^6	1830	2.9
24	1140	15300	1.4	4.12×10^6	1850	3.1
※ 25	1250	緻密な焼結体が得られず				
26	1180	18900	2.3	2.52×10^6	1520	4.7
27	1160	17500	2.2	3.11×10^6	1640	4.5
28	1140	15100	1.4	3.52×10^6	1380	3.1
29	1140	9000	0.9	5.12×10^6	1390	2.2
※ 30	1140	8200	0.7	8.05×10^6	1280	2.0
31	1140	16300	2.0	3.58×10^6	1780	4.2
32	1160	15100	1.5	4.08×10^6	1760	3.3

※印が付された試料は比較例である。

【表5○3】

試料 No	焼成温度 [°C]	諸特性				
		誘電率 ϵ	$\tan \delta$ [%]	抵抗率 ρ [MΩ·cm]	高温CR積	交流電圧特性 $\tan \delta$ [%]
33	1160	12300	1.3	4.72×10^6	1580	2.9
34	1180	10100	1.0	5.25×10^6	1300	2.3
35	1180	7200	0.8	7.04×10^6	1350	2.0
※ 36	1250	5500	0.6	8.80×10^6	1300	1.9
37	1170	6200	0.7	6.52×10^6	1400	2.0
38	1170	13100	1.3	4.51×10^6	1680	3.0
39	1170	17800	2.1	3.55×10^6	1800	4.4
40	1170	17200	2.0	4.31×10^6	1910	4.3
41	1170	10000	1.0	4.58×10^6	1300	2.5
※ 42	1170	6600	0.7	4.00×10^6	1210	2.0
43	1170	11200	1.1	4.80×10^6	1400	2.5
44	1170	16000	1.8	4.25×10^6	1550	3.9
45	1170	17800	2.2	3.51×10^6	1620	4.5
46	1170	12700	1.3	4.75×10^6	1630	2.9
47	1170	18900	2.3	3.11×10^6	1810	4.6
48	1170	12700	1.3	4.23×10^6	1490	3.0

※印が付された試料は比較例である。

【表5○4】

(20)

特開平7-201644

37

38

試料 No.	焼成温度 [℃]	諸 特 性				交流電圧特性 tan δ [%]
		誘電率 ϵ	tan δ [%]	抵抗率 P [MΩ · cm]	高温CR積	
49	1170	7400	0.8	6.82×10^6	1350	2.0
50	1170	5900	0.6	7.20×10^6	1290	1.8
51	1170	8500	0.8	6.51×10^6	1450	1.9
52	1170	6200	0.7	7.84×10^6	1200	1.8
53	1140	16800	1.8	3.24×10^6	1490	4.0
54	1140	16200	1.7	3.51×10^6	1520	3.7
55	1160	15500	1.6	4.25×10^6	1530	3.5
56	1180	12200	1.2	6.31×10^6	1550	2.8
57	1200	9500	1.0	7.54×10^6	1400	2.4
58	1250	6600	0.7	8.35×10^6	1430	2.0
59	1160	14500	1.5	3.51×10^6	840	3.3
60	1160	14100	1.5	3.74×10^6	1220	3.2
61	1160	13800	1.4	4.05×10^6	1310	3.0
62	1160	13900	1.4	3.90×10^6	1300	3.1
63	1160	14100	1.5	4.20×10^6	1290	3.2
64	1160	14000	1.5	4.43×10^6	1280	3.3

※印が付された試料は比較例である。

【表5○5】

試料 No.	焼成温度 [℃]	諸 特 性				交流電圧特性 tan δ [%]
		誘電率 ϵ	tan δ [%]	抵抗率 P [MΩ · cm]	高温CR積	
65	1160	14300	1.5	4.02×10^6	1280	3.3
66	1160	14000	1.4	3.81×10^6	1290	3.1
67	1160	13800	1.4	3.94×10^6	1310	3.1
68	1160	13500	1.4	3.71×10^6	890	3.0
69	1150	6200	15.3	2.51×10^2	40	21.5
70	1150	7800	0.8	6.45×10^6	1610	2.1
71	1150	9200	1.0	5.92×10^6	1580	2.2
72	1150	13500	1.4	5.50×10^6	2020	3.2
73	1180	15100	1.5	4.13×10^6	1640	3.4
74	1250	緻密な焼結体が得られず				
75	1160	19100	18.8	6.00×10^2	40	29.6
76	1160	18000	2.2	3.20×10^6	1780	4.5
77	1160	17500	2.1	3.07×10^6	1820	4.3
78	1190	17000	2.0	3.52×10^6	1700	4.2
79	1250	緻密な焼結体が得られず				
80	1170	14500	1.5	6.25×10^6	1520	5.4

※印が付された試料は比較例である。

【表5○6】

(21)

特開平7-201644

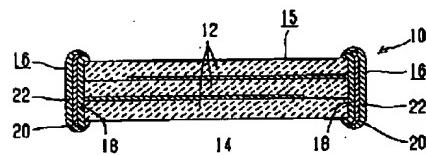
39

40

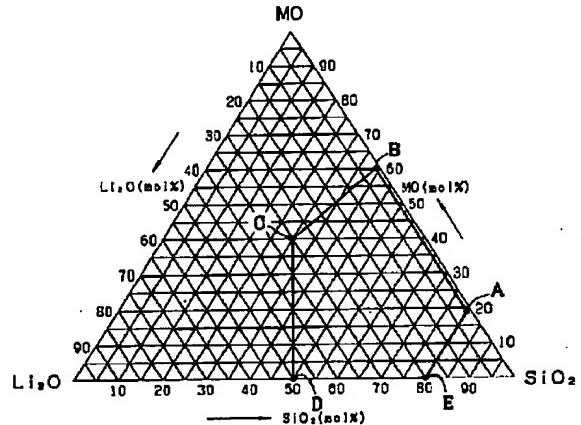
試料 No	諸特性						
	焼成温度 [°C]	誘電率 ϵ	$\tan \delta$ [%]	抵抗率 ρ [MΩ·cm]	高温CR値	交流電圧特性 $\tan \delta$ [%]	
81	1170	14800	1.5	5.92×10^6	1470	3.5	
82	1170	15200	1.6	5.65×10^6	1400	3.6	
83	1170	15500	1.6	5.20×10^6	1340	3.6	
84	1170	15200	1.5	4.81×10^6	1300	3.5	
*	85	1170	14500	1.5	8.25×10^3	40	3.3
*	86	1170	14500	2.4	3.82×10^6	1320	5.3
*	87	1170	14000	1.6	4.73×10^6	1380	3.7
*	88	1170	13200	1.5	5.63×10^6	1420	3.5
*	89	1170	12500	1.3	6.05×10^6	1530	2.8
*	90	1170	11000	1.0	7.00×10^5	1420	2.4
*	91	1170	6500	0.8	7.94×10^5	1290	2.1

※印が付された試料は比較例である。

【図1】



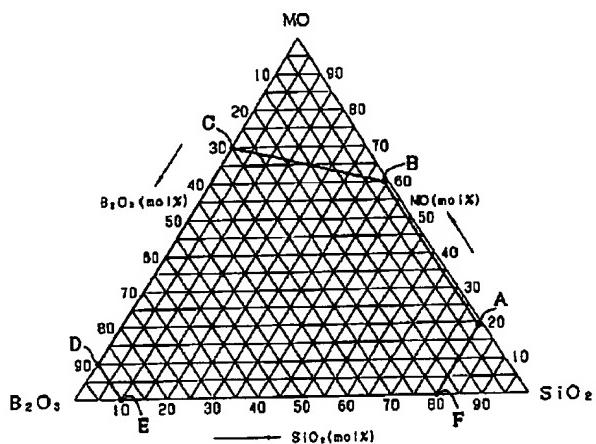
【図2】



(22)

特開平7-201644

【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 本多 むつみ
 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘
 電株式会社内

(72)発明者 岸 弘志
 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘
 電株式会社内